

Polyoxometalate分子における分極履歴の発現

¹広島大院・理, ²広島大IAMR, ³広島大キラル物性拠点, ⁴山口大院・理工
○西原禎文^{1,2,3}, 加藤 智佐都¹, 丸山 莉央¹, Maryunina Kseniya^{1,3},
井上 克也^{1,2,3}, 綱島 亮⁴

Polyoxometalates showing polarization hysteresis loops

○Sadafumi Nishihara, Chisato Kato¹, Rio Maruyama¹, Maryunina Kseniya^{1,3},
Katsuya Inoue^{1,2,3}, Ryo Tsunashima⁴

¹ Graduate School of Science, Hiroshima Univ, Japan

² Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ, Japan

³ Center for Chiral Science, Hiroshima Univ, Japan

⁴ Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi Univ, Japan

【Abstract】

Generally, ferromagnetic or ferroelectric behavior appears with long-range order of spins or dipole moments based on the interactions between the atoms/molecules. Therefore, it had been assumed that such ferroic properties never exhibit on a single atom/molecule. However, Mn12 complex which shows a magnetic hysteresis without ferromagnetic order is reported by D. Gatteschi, et. al. in 1993[1]. Its behavior exhibits by the slow magnetic relaxation on a magnetic double minimum potential structure constructed from the energy barrier for magnetic moment reversal in the molecule. In this study, we focused on Preyssler-type polyoxometalate (POM) to obtain a material showing electric hysteresis on a single molecule.

【序】

強磁性体は、転移点 T_c 以下で近隣のスピン同士が正の磁気交換相互作用によって同一方向に整列し、全体として大きな磁気モーメントを示す。強磁性体は物質中のスピンが正の相互作用によって揃った磁気ドメインを形成しており、外部磁場の印加によって磁壁が移動することで磁気ヒステリシスを発現する。一方で、1993年に報告された単分子磁石 (SMM) はこれまでの強磁性体とは全く異なる機構で磁気ヒステリシスを示すことから物性分野で多くの注目を集めている[1]。SMMは一軸性の磁気モーメントを有しており、その反転にエネルギー障壁 U_M が存在するため、磁気的な二重井戸型ポテンシャル構造を形成している。このエネルギー構造により、ブロッキング温度以下でその磁気モーメントが凍結される。この機構に基づき、SMMは単分子でありながら自発磁化を発現する。しかし、これまでに報告されてきたSMMはエネルギー障壁が極めて低いために、その物性が極低

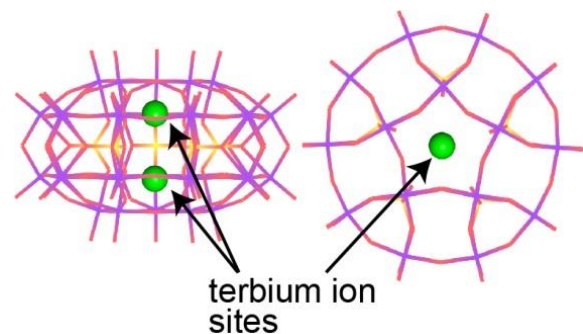


Figure 1. Preyssler-type POM (side and top view)

温でしか発現しないことが応用研究の妨げになっている。また磁気物性以外の物性分野において、同様の機構を有する物質は未だ報告されていない。このような背景の中、本研究では、SMMの発現機構を誘電物性分野に応用し、Preyssler型Polyoxometalate (POM, Figure 1) を用いた「単分子誘電体」の開発について成功したので報告する。

【実験】

本研究でターゲットとする Tb^{3+} イオンを内包した POM 分子の合成はすでに報告されている方法を用いて行った [2]。得られた粉末を水で再結晶し、この単結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行うことで構造を決定した。得られた結晶を用いて誘電率の温度依存性、分極の電場、温度依存性を測定することでその物性を評価した。

【結果・考察】

POM 分子は、ドーナツ状構造を有しており中心の空洞に二つのイオン安定サイトを有している。まず、一つの Tb^{3+} イオンが内包された POM 分子において、 Tb^{3+} イオンが分子内で動的にディスオーダーしている可能性を見出した。そこで、 Tb^{3+} イオンが POM 分子内の二つのイオン安定サイト間を移動することができれば一軸性の分極反転を実現でき、このイオン安定サイト間にエネルギー障壁が存在すれば、SMMと同じ二重井戸型エネルギー構造を描くことができるという仮定のもと、研究を進めた。実際、POMの誘電率の温度依存測定では 400 K 以下で強誘電転移に起因したピークは観測されなかった一方で、 $\tan \delta$ において 320 K 以上で周波数に依存するピークが観測された。これらピークの周波数とピークトップの温度からアレニウスプロットを作成しエネルギー障壁 U_E とブロッキング温度 T_B を見積もったところ、それぞれ 0.876 eV、298 K と見積もられた。また、この POM の粉末試料を用いた分極の電場依存 (P-E) 測定では、290 K 付近で誘電ヒステリシスループが観測された。加えて、分極の温度依存測定 (P-T) から、本系が単一分子で自発分極を有する可能性が示された (Figure 2)。

【参考文献】

- [1] R. Sessoli *et al.* *Nature*. **365**, 141-143 (1993).
 [2] S. Cardona-Serra *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14982-14990 (2012)

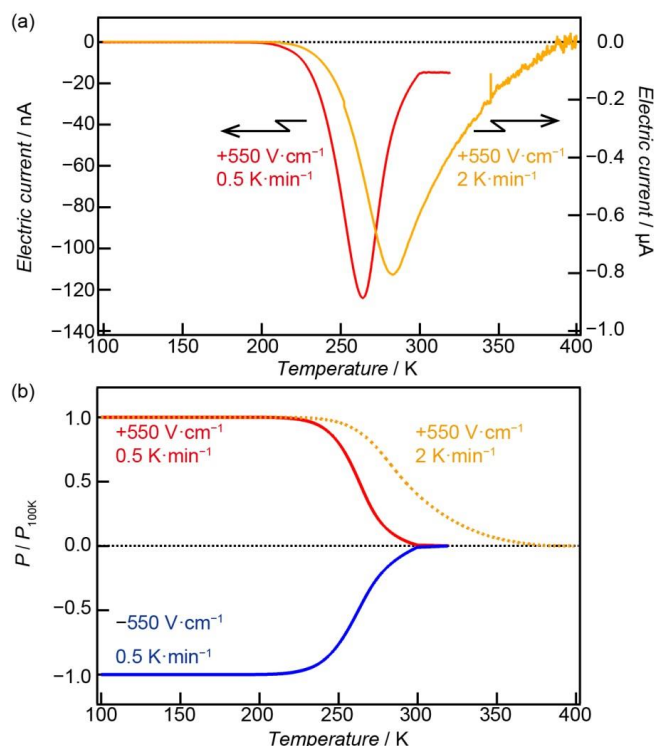


Figure 2. (a) Temperature dependence of the pyroelectric current in the POM at heating rates of 0.5 and 2 $K \cdot min^{-1}$. (b) Temperature dependence of the spontaneous polarisation P/P_{100K} of $[Tb^{3+}@P_5W_{30}]$ for heating rates of 0.5 and 2.0 $K \cdot min^{-1}$.